

## ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ОКСИДАМИ 3d МЕТАЛЛОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА

Кислов Е.В.<sup>1</sup>, Селезнева Н.В.<sup>1</sup>, Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНУМ, г. Екатеринбург, [evgeny.kislov@urfu.ru](mailto:evgeny.kislov@urfu.ru)

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Кинетические свойства халькогенидов железа FeSe с тетрагональной кристаллической структурой типа PbO (пространственная группа  $P4/nmm$ ), обладающих переходом в сверхпроводящее состояние при температуре ниже  $T_c \sim 8$  К, существенно зависят как от замещения по подрешеткам железа и халькогена [Takano, 2010], так и от термообработок в атмосфере кислорода, которые, как предполагается, приводят к деинтеркаляции избыточных атомов Fe [Mizuguchi, 2010; Friederichs, 2015]. Как показано в работе [Thakur, 2014], одной из возможностей введения кислорода в решетку и частичного замещения ионов халькогена может стать добавление оксидов в шихту на этапе синтеза. При этом использование не только оксида железа, но и оксидов других переходных металлов может создать условия для замещения и по подрешетке железа.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния оксидов переходных металлов на структуру, фазовый состав и поведение электрического сопротивления материалов системы  $\text{Fe}_{0.92}(\text{Oxide})_{0.1}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  (Oxide =  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO).

Исследуемые соединения были получены в два этапа методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. На первом этапе выполнялся синтез матриц  $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ . Нагрев ампул выполнялся медленно со скоростью около  $5^\circ\text{C}/\text{минут}$  до температуры  $700^\circ\text{C}$  с промежуточной выдержкой при  $200^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$  в течение 6 часов при каждой температуре. На втором этапе добавлялись оксиды металлов, для достижения гомогенности образцы подвергались термообработке дважды при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 120 часов.

Аттестация фазового состава проводилась на дифрактометре Bruker AXS D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение). Анализ дифракционных картин проводился при помощи программного комплекса FullProf. Изучение электрических свойств проводилось четырехконтактным методом при помощи рефрижератора CryoFree204 в интервале температур 5.5–310 К.

Как показал рентгенофазовый анализ, исходное соединение  $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  является двухфазным. Наряду с основной тетрагональной фазой (пространственная группа  $P4/nmm$ ) в образцах наблюдалось

небольшое количество гексагональной фазы, структура которой описывается пространственной группой  $P6_3/mmc$ . Из измерений температурных зависимостей электросопротивления установлено, что температура начала сверхпроводящего перехода исходного соединения составляет 14.2 К. Все образцы, полученные добавлением оксидов переходных металлов при синтезе, являются многофазными. В образцах, помимо тетрагональной и гексагональной фаз, выявлено присутствие оксидов переходных металлов, добавляемых при синтезе, а в некоторых образцах также обнаружено небольшое количество оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с кубической структурой (пространственная группа  $Fd3m$ ).

Введение в шихту оксидов титана и хрома приводит к росту электрического сопротивления при комнатной температуре, а также к изменению характера зависимости с металлического на полупроводниковый. Температура начала перехода уменьшается с 14.2 для чистого  $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  до 12.7 К для  $\text{Fe}_{0.92}(\text{TiO}_2)_{0.1}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ , а при введении оксида хрома температура начала перехода увеличивается до 14.5 К. Обнаружено, что введение оксида никеля приводит к полному подавлению перехода в сверхпроводящее состояние. Образец  $\text{Fe}_{0.92}(\text{NiO})_{0.1}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  во всем интервале температур от 5 К до 300 К обладает активационным поведением проводимости. Из литературных данных известно, что исчезновение сверхпроводящего перехода в FeSe наблюдается также при частичном замещении атомов железа атомами никеля [Mizuguchi, 2010; Thakur, 2014]. При введении оксида кобальта также наблюдается подавление перехода в сверхпроводящее состояние. Аналогичный эффект подавления сверхпроводимости ранее наблюдался при введении небольшого количества ( $\sim 5$  ат. %) атомов Co вместо Fe в образцах  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  [Mizuguchi, 2010; Mizuguchi, 2009]. Эти результаты показывают, что при введении оксида никеля или кобальта в шихту  $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  происходит частичное замещение ионов железа никелем в катионной подрешетке, что также подтверждается уменьшением параметра  $c$  тетрагональной решетки.

Анализ данных по электросопротивлению, полученных для образцов с оксидами других 3d металлов,

показал, что наибольший рост сопротивления вызывает введение оксидов ванадия и марганца, при этом переход в сверхпроводящее состояние наблюдается при температурах 14.4 К и 14.9 К, соответственно.

Наибольший интерес представляют результаты по влиянию на исходный состав оксида титана, так как в  $\text{Fe}_{1.02-x}(\text{TiO}_{2/0.1}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$  не было обнаружено посторонних фаз, что свидетельствует о замещении атомов железа и халькогена атомами титана и кислорода, соответственно, а также увеличении объемной доли сверхпроводящей фазы.

Полученные результаты указывают на то, что введение оксидов переходных металлов в шихту перед синтезом может быть использовано для модификации сверхпроводящих свойств халькогенидов железа типа  $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Friederichs G.M. Oxygen-annealing effects on superconductivity in polycrystalline  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$  / G.M. Friederichs, M.P. Wörsching, D. Johrendt // Superconductor Science and Technology 2015. Vol. 28. P. 095005.
2. Mizuguchi Y. Evolution of superconductivity by oxygen annealing in  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  / Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // Europhysics Letters 2010. Vol. 90. P. 57002.
3. Mizuguchi Y. Substitution effects on  $\text{FeSe}$  / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, Sh. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // J. Phys. Soc. Jpn. 2009. Vol. 78. P. 074712.
4. Takano Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based superconductor / Y. Takano, Y. Mizuguchi // J. Phys. Soc. Jap. 2010. V. 79. P. 102001.
5. Thakur G.S. Effect of O- and Mn-Doping on Superconductivity in  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  Superconductor / G.S. Thakur, Z. Haque, P. Neha, L.C. Gupta, S. Patnaik, A.K. Ganguli // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – 2014. V. 640. P. 1159–1163.